

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-345703**
 (43)Date of publication of application : **01.12.1992**

(51)Int.CI.

H01B 7/02
H01B 3/44
H01B 7/34

(21)Application number : **03-147810**
(22)Date of filing : **23.05.1991**

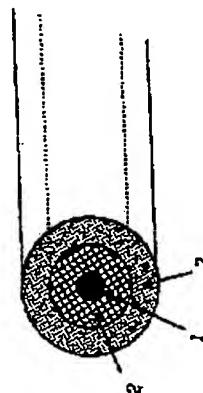
(71)Applicant : **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**
(72)Inventor : **HOSOI NORIHIRO**

(54) RESIN-COATED WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an entitled resin-coated wire excellent in a heat-resisting property, an anti-wear property and flexibility by composing of two layers of a resin layer covering a conductor of an inner layer consisting of a fluorine resin group composite and an outer layer consisting of polyphenylene sulfide resin.

CONSTITUTION: A resin-coated wire is formed by coating a conductor 1 with an inner layer 2 consisting of fluorine resin group composite and an outer layer 3 consisting of PPS resin. As fluorine resin of a base polymer forming this inner layer, a fluorine resin mixture of an ethylene tetafluoroethylene copolymer ETFE and a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer FEP are used in order to sharply heighten an anti-thermoaging property. ETFE is a copolymer consisting of ethylene 35 to 60 molecular %, tetrafluoroethylene 35 to 60 molecular %, one kind or more comonomers 10 molecular %, and FEP contains hexafluoropropylene about 10 to 15wt.%. This resin-coated wire is excellent in a heat-resisting property, an anti-wear property and flexibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-345703

(43)公開日 平成4年(1992)12月1日

| | | | |
|---|---|---------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ H 01 B 7/02 3/44 7/34 | 識別記号 Z 8336-5G C 9059-5G A 7244-5G | 府内整理番号 F 1 | 技術表示箇所 |
|---|---|---------------|--------|

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-147810

(22)出願日 平成3年(1991)5月23日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 細井 則宏

大阪府大阪市此花区鳥星一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

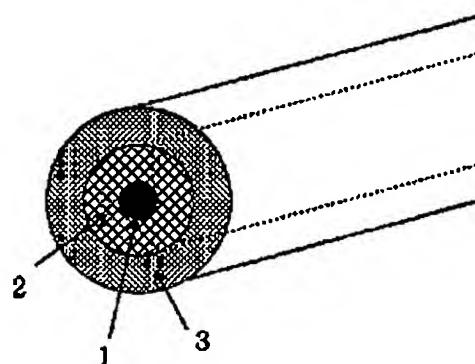
(74)代理人 弁理士 西川 錠明

(54)【発明の名称】樹脂被覆電線

(57)【要約】

【目的】耐熱性、耐熱巻化性、耐摩耗性、耐カットスルー性、柔軟性(伸び)などに優れた樹脂被覆電線を提供すること。

【構成】導体を樹脂層で被覆してなる樹脂被覆電線において、該樹脂層がフッ素樹脂系組成物からなる内層と、ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる外層の2層から構成されている樹脂被覆電線。



(2)

特開平4-345703

【特許請求の範囲】

【請求項1】導体を樹脂層で被覆してなる樹脂被覆電線において、該樹脂層が(A)フッ素樹脂系組成物からなる内層と(B)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる外層の2層から構成されていることを特徴とする樹脂被覆電線。

【請求項2】(A)フッ素樹脂系組成物からなる内層が、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)とテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)を質量比(ETFE:FEP)45:55~90:10の範囲で含有するフッ素樹脂成分と、該フッ素樹脂成分100重量部に対して、無機充填剤を0~30重量部と、分子内に少なくとも2つのエチレン不飽和結合を有する化合物を0~25重量部の割合で含有するフッ素樹脂系組成物からなる層であり、かつ、(B)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる外層が、示差走査熱量計により測定した融解熱が-31.1~-27.3J/gの範囲にある請求項1記載の樹脂被覆電線。(ただし、ポリフェニレンスルフィド樹脂層の融解熱とは、示差走査熱量計により不活性ガス雰囲気中で10°C/分の速度で昇温した際の融解熱である。)

【請求項3】電離性放射線を照射熱量3~30Mradの範囲で照射したものである請求項1または2記載の樹脂被覆電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂被覆電線に関し、さらに詳しくは、自動車、航空機等の高温、振動にさらされる環境下で好適に用いられる樹脂被覆電線に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車や航空機等で使用される電線は、高温、振動などの厳しい環境下で使用するために、高度の耐熱性(耐熱変形性)、耐熱老化性、耐摩耗性等が要求される。

【0003】従来、自動車や航空機等の用途に用いられる耐熱・耐摩耗電線としては、フッ素樹脂系組成物からなる被覆層を有する樹脂被覆電線が実用化されている。例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)に、無機充填剤と架橋助剤を配合した樹脂組成物を導体上に被覆成形した後、電離性放射線を照射して架橋した樹脂被覆電線が良く知られている。

【0004】この公知の被覆電線においては、耐摩耗性、耐カットスルーセンスを向上させるために、ETFE100重量部に対して10~30重量部程度の無機充填剤を配合した樹脂組成物を用いているが、多量の無機充填剤を配合すると、溶融混練時や溶融押出成形時に、樹脂の分解による発泡が起こり、また、樹脂被覆層の伸びが無機充填剤の配合割合の増加につれて極端に低下する。

I 2

【0005】一方、ポリエーテルイミド(PEI)やポリフェニレンオキサイド(PPO)等の耐熱性のエンジニアリングプラスチックを绝缘被覆用樹脂として使用することが検討されている。ところが、これらの耐熱性樹脂による被覆層は、一般に硬いため耐摩耗性に劣っているが、伸びが小さいため、折り曲げによるクラックが生じるおそれがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、耐熱老化性、耐摩耗性、耐カットスルーセンス、柔軟性(伸び)などに優れた樹脂被覆電線を提供することにある。

【0007】本発明者は、既往研究した結果、樹脂被覆電線の樹脂層を、フッ素樹脂系組成物からなる内層とポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)からなる外層の2層から構成することにより、前記目的を達成できることを見出した。

【0008】フッ素樹脂としては、特に、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)とテトラフルオロオエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)とを特定の量比で配合した組成物が耐熱性、耐熱老化性等の観点から好ましい。

【0009】また、PPS樹脂からなる層の示差走査熱量計(DSC)により測定した融解熱が-31.1~-27.3J/gの範囲になるようにPPS樹脂を溶融押出被覆すると、耐摩耗性が顕著に改善される。しかも、PPS樹脂からなる外層を形成することにより、フッ素樹脂系組成物からなる内層を熱老化から保護することができる。

【0010】本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、導体を樹脂層で被覆してなる樹脂被覆電線において、該樹脂層が(A)フッ素樹脂系組成物からなる内層と(B)ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる外層の2層から構成されていることを特徴とする樹脂被覆電線が提供される。

【0012】以下、本発明について詳述する。図1に示すように、本発明の樹脂被覆電線は、導体1に、フッ素樹脂系組成物からなる内層2と、PPS樹脂からなる外層3を被覆したものである。

【0013】(フッ素樹脂系組成物からなる内層)本発明の樹脂被覆電線における内層を形成するベースポリマーのフッ素樹脂としては、ETFEとFEPのフッ素樹脂混合物が好ましい。該混合物を使用することにより、一般に使用されているETFE単独をベースポリマーとする樹脂被覆層と比べて、大幅に耐熱化性が向上する。

【0014】ETFEは、通常、エチレン35~60モ

(3)

特開平4-345703

3

ル%、テトラフルオロエチレン35~60モル%、あるいはさらに1種以上の他のコモノマー10モル%以下からなる共重合体である。代表的なETFEは、融点が約270°C程度である。また、FEPは、通常、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)が約10~15重量%程度含まれている。

【0015】ETFEとFERの重量比(ETFE:FEP)は、好ましくは45:55~90:10、より好ましくは50:50~80:20である。この重量比よりETFEが多いと、耐熱老化性が低下して、従来のETFE单独をベースポリマーとする樹脂被覆層が示す耐熱老化性に近づき、逆に、FEPが多いとその添加量の増大にしたがって放射線架橋がにくくなる。

【0016】フッ素樹脂系組成物からなる内層が架橋されていないか、あるいは架橋の程度が不十分であると、250°C以上の高温に電線がさらされた場合、外層のPPS樹脂の融点約280°C以下の環境温度であっても、内層が変形し、被覆層の肉厚変化をもたらす。ETFEとFERの重量比が前記範囲内であれば、電離性放射線を照射して樹脂を架橋させることで、フッ素樹脂の融点以上になっても、被覆層の変形や流出等を防ぐことができる。

【0017】フッ素樹脂の架橋構造を効率よく生成するため、架橋助剤として分子内に少なくとも2つのエチレン性不飽和結合を有する化合物を、フッ素樹脂成分(ETFE+FER)100重量部に対して、0~25重量部、好ましくは3~20重量部の範囲で配合してもよい。

【0018】架橋助剤は、分子中に複数のエチレン性不飽和結合を持つ化合物であって、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAI C)、トリアリルトリメリテート、トリアリルトリアセテート、テトラアリルピロメリテート、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(D-カルボキシフェニル)インダンのジアリルエステル等を挙げることができる。

【0019】架橋するには、導体に2層の樹脂層を被覆した後、電離性放射線(電子線、 α 線、 γ 線など)を照射する。照射線量は、3~30Mrad、好ましくは3~15Mradである。照射線量が過小であると照射効果が小さく、過大であると、ポリマー主鎖の切断を引き起こし、むしろ物性が低下する。また、使用する放射線としては、取扱い上、遮蔽条件設定の容易さ等から電子線が好ましい。

【0020】フッ素樹脂系組成物は、各種無機充填剤を含有させることにより、耐摩耗性や耐カット・スルーカット等の物性を向上させることができる。ETFE/FEP混合系では、無機充填剤を配合しても、柔軟性(伸び)を保持しつつ、耐摩耗性を向上させることができる。無機充填剤の配合割合は、配合効果と加工性とのバランス

4

から、フッ素樹脂成分100重量部に対して、0~30重量部、好ましくは5~25重量部である。

【0021】無機充填剤としては、例えば、二酸化テタン(チタン白)、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化鉄、カーボンブラック、金属粉、金属フレーク、ガラス纖維、グラファイト、炭素繊維、二酸化モリブデンなどを挙げることができる。

【0022】(PPS樹脂からなる外層)本発明で使用するPPS樹脂は、融点が約280°C程度の耐熱性の結晶性ポリマーであり、D-フェニレンスルフィドの繰り返し単位を主成分とする実質的に線状で高分子量のポリマーが好ましい。

【0023】PPS樹脂からなる被覆層(外層)は、示差走査熱量計(DSC)により測定した融解熱が-31、-1~-27.3J/gの範囲になるように溶融押出して被覆することが好ましい。ここで、PPS樹脂層の融解熱とは、DSCにより不活性ガス窒素気中で10°C/分の速度で昇温した際の融解熱である。

【0024】融解熱で示される結晶化度が前記範囲内にある被覆電線は、その範囲外の結晶化度に改定して得た被覆電線よりも、耐摩耗性が顕著に優れている。この結晶化度は、具体的には、PPS樹脂の溶融押出時の電線導通、水冷却と押出ダイスとの距離、空気吹きかけなどの方法により制御される。したがって、このように比較的狭い結晶化度の範囲で、耐摩耗性が大幅に向上的には、結晶相の割合はもとより、その分布および結晶相の配向も寄与しているものと推定できる。

【0025】また、こうして押出したPPS樹脂は、DSCにより、125°C付近に再結晶化のピークがわずかに観察できた。しかしながら、この再結晶によって耐摩耗性が低下することなく、クラック等の発生もない。一般に、高結晶性ポリマーは、再結晶化によるクラックの発生がその欠点であるとされている。ところが、結晶化度が前記範囲内になるように溶融押出したPPS樹脂は、再結晶化による悪影響がなく、しかも再結晶化することで熱老化の主な原因である疊合の通過が抑制されるという利点が生じる。さらに、PPS樹脂は、酸素により架橋(キュア)することが知られているが、この酸素架橋により表面が硬化し、耐摩耗性が向上するとともに、酸素の結晶効果も期待できる。したがって、電線被覆層の内側の層を熱老化から保護する働きもある。

【0026】PPS樹脂には、着色剤、安定剤、充填剤などの各種添加剤を必要に応じて配合してもよい。

【0027】

【実施例】以下、本発明について、実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】【実施例1~3】表1に示す配合処方によりフッ素樹脂、架橋助剤(TAI C:トリアリルイソシアヌレート)および無機充填剤(チタン白)を混合し

(4)

特開平4-345703

5

6

て、AWG 20 のより線上に厚み 0.1 mm で押出した。次に、25 mm の押出機を用いて、PPS樹脂（興羽化学製、商品名フォートロン）をフッ素樹脂被覆電線上に、全体の電線径が 1.35 mm になるように押出した。

【0029】 PPS樹脂の押出被覆条件は、25 mm の押出機を用い、スクリュー回転数 30～50 rpm、ダイス温度 300°C にて、線速 6 m/分および 12 m/分の 2 条件で行なった。しかし後、樹脂被覆電線に 6 Mrad の電子線を照射してフッ素樹脂層を架橋させた。

【0030】 【比較例 1～4】表 1 に示す配合処方により、実施例 1 と同様にして、電線径が 1.35 mm の樹脂被覆電線を押出した。

【0031】 ただし、比較例 1 では、ETFE 単層とした。また、比較例 2 では、PPS樹脂の押出線速を 3 m/分（比較例 2）とし、比較例 3～4 では、PPS樹脂を線速 12 m/分で押出すと同時に、ダイスのすぐ外側で、5 kg/mm² に加圧された空気を内径 5 mm のノズルから吹きかけて急冷した（比較例 3～4）。

【0032】 これらの樹脂被覆電線は、6 Mrad の電子線を照射してフッ素樹脂層を架橋させた。物性の測定結果を表 1 に示す。なお、各物性の測定方法は、以下の*

* とおりである。

【0033】 (PPS層の結晶化度) DSC-50 (島津製作所製 DSC 測定装置) を使用して、昇温速度 10 °C/分、窒素雰囲気下で、融解熱を測定した。

【0034】 (耐摩耗性) 図 2 に示す耐摩耗試験機を使用した。図 2において、1 は導体、3 は樹脂被覆層、4 は刃先 5 mm の刃、5 は刃に荷重をかけるための重り（2 ポンド）、6 は刃を往復駆動させるための駆動系を示す。7 は刃が導体と接触したことを検知するための装置である。耐摩耗性は、刃 4 が導体 1 に接触するまでの往復回数で示す。

【0035】 (耐カットスルーア) 図 3 に示す耐カットスルーアの評価試験機を使用した。図 3において、1 は導体、3 は樹脂被覆層、4 は刃先 5 mm の刃、8 は刃を一定速度（2.5 mm/分）にて樹脂被覆電線に押しつけ、刃 4 が導体 1 と接触したときの刃にかかる力を記録するための装置を示す。7 は刃が導体と接触したことを検知するための装置である。刃 4 が導体 1 と接触したときの刃にかかる力 (kg) を耐カットスルーアとした。

【0036】

【表 1】

| | 実施例 | | | 比較例 | | | |
|---------------------------|--------------|-------|-------|----------|-------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ETFE | 80 | 70 | 50 | 100 | 80 | 70 | 20 |
| FEP | 20 | 30 | 50 | 0 | 20 | 30 | 80 |
| TAIC | 4 | 10 | 20 | 4 | 4 | 10 | 20 |
| 無機充填剤 | 10 | 10 | 20 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| PPS押出線速 (m/分) | 8 | 12 | 12 | 被覆 焼成 | 9 | 12 (急冷) | 12 (急冷) |
| PPS層結晶化度 (J/g) | -29.2 | -27.8 | -27.4 | - | -32.6 | -25.1 | -25.6 |
| 耐寒性 (回) | 164 | 151 | 180 | 92 | 48 | 38 | 91 |
| 耐カットスルーア (kg) | 4.6 | 5.1 | 3.8 | 1.8 | 8.6 | 4.6 | 8.8 |
| 抗張力 kg/mm ² | 6Mrad 照射後 | 8.8 | 8.7 | 4.9 | 8.7 | 8.8 | 8.8 |
| | 200°C, 21 日後 | 4.8 | 4.8 | 4.1 | 3.9 | 4.1 | 3.9 |
| | 300°C, 7 時間後 | 4.0 | 3.7 | 4.5 | 3.9 | 3.1 | 3.9 |
| 伸び % | 6Mrad 照射後 | 150 | 135 | 110 | 160 | 210 | 210 |
| | 200°C, 21 日後 | 110 | 90 | 75 | 40 | 90 | 135 |
| | 300°C, 7 時間後 | 105 | 100 | 95 | 110 | 140 | 140 |

【0037】

【発明の効果】 本発明により、耐熱性、耐熱老化性、耐摩耗性に優れた樹脂被覆電線を提供することができる。

本発明の樹脂被覆電線は、航空機、自動車等の高熱、振動にさらされる厳しい使用環境下においても、性能が破壊されることなく、高い信頼性を有するものである。

(5)

特開平4-345703

8

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂被覆電線の構造を示した断面斜視図である。

【図2】本発明で使用した低摩耗試験機の概要についての説明図である。

【図3】本発明で使用した耐カットスルーセンサの評価試験機の概要についての説明図である。

【符号の説明】

1 導体

2 フッ素樹脂系組成物からなる被覆層(内層)

3 ポリエニレンスルフィド樹脂からなる被覆層(外層)

4 刃

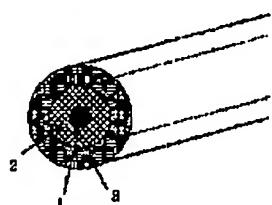
5 垂り

6 駆動装置

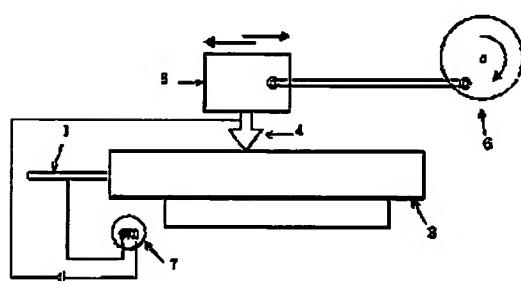
7 刃と導体の接触検知装置

8 刃にかかる荷重記録装置

【図1】



【図2】



【図3】

